

4



jc997 U.S. PTO
09/988858
11/21/01

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 100 58 116.1

Anmeldetag: 22. November 2000

Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

Bezeichnung: Polythiophene

IPC: C 08 G, C 09 D, H 05 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 2. Oktober 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hiesinger

Polythiophene

Organische leitfähige Polymere haben in der Technik mehr und mehr Verbreitung gefunden. Einsatzgebiete sind z.B. die Durchkontaktierung von Leiterplatten (EP 553671), Antistatikausrüstung photographischer Filme (EP 440657) oder als Elektrode in Feststoffelektrolytkondensatoren (EP 340512). Besondere Bedeutung haben Poly-3,4-alkylendioxythiophene erlangt, die sich durch hohe Stabilität und elektrische Leitfähigkeit auszeichnen.

In EP 440957 werden wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Polyalkylendioxythiophene beschrieben. Diese werden direkt in Gegenwart von Polyanionen in wäßriger Phase synthetisiert. Die wäßrigen Zubereitungen werden zur Herstellung leitfähiger bzw. antistatischer Beschichtungen eingesetzt. Für viele Anwendungen besteht aber ein Bedarf an Polyalkylendioxythiophenen, die in Form von wasserfreien bzw. wasserarmen Lösungen oder Dispersionen verarbeitet werden können, z.B. zur Verkürzung der Trockenzeiten der Beschichtungen oder zur Verbesserung des Benetzungsverhaltens. Nach Entfernen des Wassers aus den in EP 440957 beschriebenen Lösungen sind diese in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich.

In EP 339340 ist die Herstellung von 3,4-Polyalkylendioxythiophenen durch Umsetzung der entsprechenden Monomere mit Oxidationsmitteln beschrieben. Die so hergestellten 3,4-Ethylendioxythiophene sind in organischen und anorganischen Lösungsmitteln ebenfalls unlöslich.

EP 440957 lehrt, dass die Herstellung von wasserlöslichen bzw. wasserdispergierbare Polyalkylendioxythiophenen prinzipiell auch in Gegenwart von protischen Lösungsmitteln wie Methanol, Ethanol, Isopropanol und anderen mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln wie z.B. Aceton erfolgen kann. Jedoch sind hierbei nur geringe Beimischungen von organischen Lösemitteln möglich, wasserfreie bzw. wasserarme Lösungen oder Dispersionen sind so nicht zugänglich.

Polyalkylendioxythiophene werden bevorzugt durch oxidative Polymerisation hergestellt. Als Oxidationsmittel kommen gemäß Stand der Technik Übergangsmetalle, salzartige

Verbindungen und andere Oxidationsmittel in Frage. Hierbei werden Übergangsmetalle und salzartige Oxidationsmittel, insbesondere Alkali- oder Ammoniumperoxodisulfate bevorzugt. Metallhaltige übergangsmetallhaltige Zwar hat es Versuche gegeben, Oxidationsmittel wie Eisen(III)salze für die Polymerisation von Thiophenen in Lösungsmitteln zu verwenden, jedoch ist dies mit Schwierigkeit und Nachteilen behaftet. Die so hergestellten Polythiophene sind nicht, nur teilweise oder nur mit Hilfe von weiteren Dispergierhilfsmitteln in Lösemitteln dispergierbar (Siehe hierzu z.B. Lee, S. Park und Y. Son, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **327** (1999) 237-240). Die übergangsmetallhaltigen Rückstände der Oxidationsmittel sind aus den Reaktionslösungen nur schwer zu entfernen und beeinflussen die Qualität der leitfähigen oder antistatischen Beschichtungen, wie z.B. deren Alterungsbeständigkeit, negativ.

Salzartige Oxidationsmittel wie Peroxodisulfat bzw. Perborate und andere salzartige Verbindungen reagieren in Abwesenheit von Wasser oder in Anwesenheit von nur geringen Mengen nicht oder nur sehr langsam, so dass sich nicht akzeptabel lange Reaktionszeiten ergeben. Die so erhältlichen Reaktionslösungen enthalten große Mengen an Monomeren und praktische keine Polythiophene und sind daher nicht verwendbar.

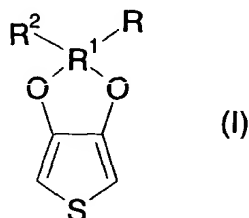
Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass sich Polythiophene hoher Qualität und leichter Löslichkeit bzw. Dispergierbarkeit in wasserfreien oder wasserarmen Lösungsmitteln herstellen lassen, wenn man diese in wasserfreien oder wasserarmen Lösungsmitteln herstellt und während der Reaktion Phasentransferkatalysatoren zusetzt. Das Herstellverfahren besitzt den Vorteil, dass lösemittelhaltige wasserfreie oder wasserarme Polythiophen-Dispersionen oder -Lösungen hergestellt werden können, die nach Aufarbeitung nur geringe Metall- und Salzgehalte aufweisen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polythiophene können als Feststoff, -Dispersionen oder -Lösungen stabil gelagert werden und ergeben leitfähige bzw. antistatische Schichten hoher Qualität.

Bei gleicher chemischer Zusammensetzung unterscheiden sich die erfindungsgemäßen Polythiophene überraschend deutlich von Polythiophen, die gemäß dem Stand der Technik hergestellt wurden. Die erfindungsgemäßen Polythiophen lösen sich spontan in Lösungsmitteln und auch Wasser auch in hohen Konzentrationen, ohne dass es zu Ausfällungen, Verquellungen oder anderen unerwünschten Effekten wie z.B. Erhöhung der Viskosität kommt.

Dies war für den Fachmann überraschend und nicht vorhersehbar, da der Fachmann annehmen mußte, dass die Polymerisationsreaktion bei gleicher chemischer Zusammensetzung und gleichem Oxidationsmittel zu Produkten mit bekannten Eigenschaften führen und der Zusatz von Phasentransferkatalysatoren lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit während der Polymerisation erhöhen sollte. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die erfindungsgemäßen Polythiophene lösen sich spontan in Wasser und organischen Lösungsmitteln auf.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polythiophenen, dadurch gekennzeichnet, dass man

- a) ein oder mehrere Thiophene der allgemeinen Formel (I)



in der R_1 für einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und R und R_2 gleich oder verschieden für Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, OH, $O-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3H$ oder O-Alkyl mit 1-18 C-Atomen stehen,

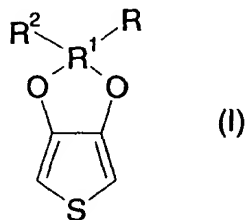
- b) mindestens eine eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthaltende Verbindung
 c) mindestens ein Oxidationsmittel
 d) mindestens einen Phasen-Transferkatalysator
 e) ggf. einen oder mehrere Katalysatoren

in mindestens einem Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 0 und 150°C umgesetzt und anschließend aufarbeitet.

Gegenstand der Erfindung sind die nach diesem Verfahren herstellbaren Polythiophene.

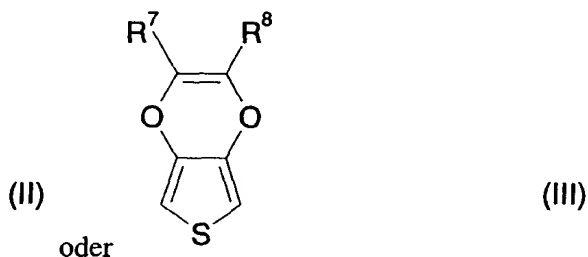
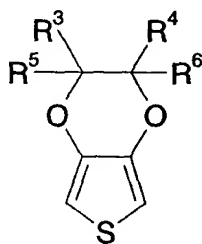
Gegenstand der Erfindung ist schließlich die Verwendung der Polythiophene z.B. in Form von Feststoffen, Dispersionen oder Lösungen zur Herstellung von leitfähigen und antistatischen Beschichtungen und Formteilen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbaren Thiophene sind Thiophene der allgemeinen Formel (I)



in der R^1 für einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und R und R^2 gleich oder verschieden für Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, OH, $O-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3H$ oder O-Alkyl mit 1-18 C-Atomen stehen,

Bevorzugt sind Thiophene der allgemeinen Formel (II)

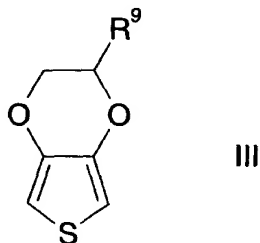


oder

handelt wobei

R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 Wasserstoffatome, Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxymethylgruppe und ggf. mit Sulfonsäuregruppen substituierte Alkoxyethylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Thiophenen um 3,4-Methylenedioxythiophen, 3,4-Ethylenedioxythiophen und Thiophene der allgemeinen Formel (III),



wobei R^9 einen Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, 4-Propylenedioxythiophen, Hydroxy bzw. Alkoxygruppen tragende Thiophene wie sie

beispielsweise in US 511327 beschrieben werden, bzw. solche die $\text{CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-SO}_3\text{H}$ -Gruppen tragen.

Als eine oder mehrerer Sulfonsäuregruppen enthaltende Verbindung sind Verbindungen geeignet, die mindestens eine an ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromatisches Kohlenstoffatom geknüpfte Sulfonatsäure tragen. Dies sind bevorzugt Polysulfonsäuren z.B. Polystyrolsulfonsäuren und Polyvinylsulfonsäuren mit einem Molekulargewicht (M_w) von 2000 bis 2000000, vorzugsweise 5000 bis 500000, Toluolsulfonsäuren, Benzolsulfonsäuren die Alkylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatome tragen können, beispielsweise Dodecylbenzolsulfonsäure, Alkylsulfonsäure mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen wie z.B. Methansulfonsäure und Laurylsulfonsäure. Gegebenfalls können aber auch Verbindungen, die eine $\text{O-SO}_2\text{-OH}$ -Gruppe tragen (d.h. Schwefelsäurehalbester) verwendet bzw. mitverwendet werden.

Als Oxidationsmittel werden vorzugsweise salzartige Oxidationsmittel eingesetzt, bevorzugt Peroxodisulfate, z.B. Alkali- und Ammoniumperoxodisulfat, und Percarbonate wie Alkalipercarbonat.

Phasentransferkatalysatoren erhöhen die Löslichkeit der Oxidationsmittel im Lösungsmittel. Üblicherweise werden als Phasentransferkatalysatoren Verbindungen verwendet, die entweder Alkaliionen komplexieren, oder ionische Verbindungen mit langkettigen Alkresten, die ein im Lösungsmittel lösliches Gegenion aufweisen und dadurch die Löslichkeit der Oxidationsmittel erhöhen. Bevorzugt Verbindungen sind solche mit $-\text{CH}_2-$ und $-\text{O}-$ Struktureinheiten, z.B. Kronenether wie z.B. 12-Krone-4 oder 18-Krone-6, Benzo- oder Dibenzo-18-krone-6, aus Ethylenoxid hergestellte Polyether, quartäre Ammoniumsalze, bevorzugt Alkylreste oder Arylalkylreste mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen aufweisende quartäre Ammoniumsalze wie z.B. Butyl-, Decyl-, Lauryl- oder Benzyltrimethylammonium-Salze und entsprechende Phosphorverbindungen.

Katalysatoren sind Eisen(III)- oder andere Übergangsmetallverbindungen, wie z.B. Mangan-Salze, welche die Geschwindigkeit der Polymerisation erhöhen. Geeignet sind z.B. Eisen(III)chlorid, Eisen(III)sulfat, Eisen(III)toluolsulfonat, Mangandioxid und Mangan(II)salze.

Als Lösungsmittel sind prinzipiell organische Lösungsmittel geeignet. Dies sind z.B. Alkohole, beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol oder höhere Alkohole, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Trethylenglykol oder höhere Homologe, Ketone

wie z.B. Aceton oder Butanon, chlorierte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorethan oder Trichlorethan, aromatische Verbindungen wie z.B. Toluol, Xylol, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan und Octan, Ether wie z.B. Tetrahydrofuran, Diethylether, Methy-tert-butylether, Ethylenglykolmono- oder -dimethylether oder dessen höhere Homologe, Amide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon und Ester wie z.B. Essigsäureethyl- oder -butylester. Die verwendeten Lösungsmittel sind überwiegend frei von Wasser, können jedoch noch geringe Mengen, d.h. bis zu 5 Gew. % an Wasser enthalten.

Die Umsetzung des einen oder der mehreren Thiophene zum Polythiophen erfolgt üblicherweise so, dass man pro Mol Thiophen oder Thiophene 1,2 bis 20 Mol, vorzugsweise 1,5 bis 10 Mol, besonders bevorzugt 1,8 bis 5 Mol Äquivalente Sulfonsäuregruppen der Sulfonsäuregruppen enthaltenden Verbindung, 0,9 bis 5,0 Äquivalente, vorzugsweise 1,0 bis 3,0 Äquivalente, besonders bevorzugt, 1,1 bis 2,0 Mol Äquivalente des Oxidationsmittels, wobei ein Äquivalent Oxidationsmittel zwei Mol Elektronen aufzunehmen vermag, 0,1 bis 10 Mol % vorzugsweise 1 bis 5 Mol % Phasen-Transferkatalysator bezogen auf das Oxidationsmittel, 0 bis 10 Mol % Katalysator bezogen auf Thiophen und Lösungsmittel in einer Menge, dass das Verhältnis von Thiophen zum Lösungsmittel 0,001 bis 0,1 zu 1 beträgt, bei Temperaturen zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise zwischen 15 und 70°C, besonders bevorzugt zwischen 20 und 40°C umgesetzt und anschließend aufarbeitet. Die Aufarbeitung besteht bevorzugt aus der Entfernung von der Reaktion verbliebenen Ionen, d.h. vorzugsweise einer Entsalzung. Sie kann jedoch auch zur Abtrennung von möglichen unerwünschten Nebenkomponenten aus der Reaktionslösung benutzt werden. Die Entsalzung geschieht durch Abtrennung der Salze von dem hergestellten Polythiophen. Mögliche Aufarbeitungsschritte sind z.B. Filtration oder Dekantieren der Reaktionslösung, Fällern, Waschen und Trocknen des Polythiophens und weiteren Reinigungsschritten, die üblich und dem Fachmann bekannt sind. In vielen Fällen ist es jedoch ratsam, Salze zusätzlich zur Entfernung von Ionen mit Hilfe von dem Fachmann bekannten Ionenaustauscherharzen oder anderer spezieller Methoden zur selektiven Entfernung von Ionen z.B. mit Hilfe ionenselektiver Membranen zu entfernen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polythiophene können als Feststoff, -Dispersionen oder -Lösungen stabil gelagert werden.

Die erfindungsgemäßen Polythiophen können als Dispersionen oder Lösungen zur Herstellung von elektrischen leitfähigen oder antistatischen Beschichtungen verwendet werden. Geeignete Einsatzgebiete sind die Ausrüstung von Kunststofffolien für die Verpackung elektronischer Bauteile und für Reinraumverpackungen, antistatische Ausrüstung von Kathodenstrahlröhren, antistatische Ausrüstung von photographischen Filmen, als transparente Elektroden, z.B. für Touch Screens und organische oder anorganische Elektrolumineszenzanzeigen, für die Herstellung von Kondensatoren, Batterien, Leiterplatten oder von elektrisch einfärbbaren Fensterscheiben.

Vor Herstellung der Beschichtungen können den erfindungsgemäßen Polythiophen-Dispersionen Bindemittel und/oder Vernetzer wie Polyurethane bzw. Polyurethandispersionen, Polyacrylate, Polyolefindispersionen, Epoxisilane wie 3-Glycidxypropyltrialkoxysilan, zugesetzt werden. Weiterhin können Silanhydrolysate z.B. auf Basis von Tetraethoxysilan zur Erhöhung der Kratzfestigkeit bei Beschichtungen zugesetzt werden.

Die Herstellung der Beschichtungen erfolgt nach bekannten Verfahren wie Sprühen, Tiefdruck, Offsetdruck, Vorhanggießen, Auftrag über Antragwalzen und Streichen.

Patentbeispiele

Beispiel 1 (Herstellung einer ethanolischen Polystyrolsulfonsäure-Lösung)

400 ml einer wäßrigen Lösung einer Polystyrolsulfonsäure mit einem Molekulargewicht (Mw) von ca. 70.000 wurden bis zur Trockne eingedampft und in 1000 ml Ethanol gelöst. Der Feststoffgehalt der Lösung wurde mit 10,4 Gew.% bestimmt.

Beispiel 2 (Herstellung eines erfindungsgemäßen Polythiophens in Form einer Lösung)

In einen Reaktor werden 133 ml Ethanol, 14,77 g (0,0256 mol) Eisen(III)toluolsulfonat, 1399,76 g der Polystyrolsulfonsäure-Lösung aus Beispiel 1, 3,7 g (0,014 mol) 18-Krone-6, 74,66 g (0,2765 mol) Kaliumperoxodisulfat und 27,97 g (0,1967 mol) 3,4-Ethylendioxythiophen zusammengegeben und 1 Minute mit einem handelsüblichen Dispergieraggregat (Ultraturrax der Fa. IKA) homogenisiert. Es entstand eine feinteilige Suspension. Anschließend wurde die Suspension 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktorinhalt färbte sich während der Reaktionszeit dunkelblau. Durch gaschromatographische Untersuchung wurde der Reaktionsumsatz mit 95,1 % bestimmt.

Beispiel 3 (Reinigung eines erfindungsgemäßen Polythiophens)

Die Lösung aus Beispiel 2 wurde filtriert, 455 ml Kationenaustauscher (Lewatit S 100, Handelsprodukt der Fa. Bayer AG, Leverkusen) und 525 ml Anionenaustauscher (Lewatit MP 62, Handelsprodukt der Fa. Bayer AG, Leverkusen) zugesetzt, 1 h gerührt und filtriert. Man erhielt eine tiefblaue, klare Lösung. Ein Probe dieser Lösung wurde mit Ethanol auf 0,4 % Feststoff verdünnt, ein 60 µm dicker Film auf eine Kunststoffolie (Polyethylenterephthalat) mit Hilfe eines Rakels aufgebracht und 15 min. bei 80°C getrocknet. Die Schichtdicke des trockenen Films betrug ca. 240 nm. Der Oberflächenwiderstand der aufgetragenen Schicht betrug nach IEC-Norm-93 (VDE 0303 Teil 30) bzw. ASTM D 257 7 MOhm/Quadrat.

Beispiel 4 (Reinigung und Isolierung eines erfindungsgemäßen Polythiophens)

Eine Polythiophen-Lösung wurde gemäß Beispiel 2 hergestellt. Die Lösung wurde filtriert. Zu 1000 ml der Polythiophen-Lösung wurden 1500 ml Toluol unter Rühren hinzu gegeben und 15 min nachgerührt. Man erhielt eine dunkelblaue Ausfällung, von der die überstehende klare Flüssigkeit dekantiert wurde. Der Rückstand wurde zweimal mit je 100 ml Toluol gewaschen, getrocknet und pulverisiert. Man erhielt 97 g dunkelblau-schwarzes Pulver.

Beispiel 5 (Herstellung einer Lösung des erfindungsgemäßen Polythiophens in Ethanol)

10 g des Polythiophen-Pulvers aus Beispiel 4 wurden 30 Minuten in 90 ml Ethanol gerührt. Man erhielt eine tiefblaue klare Lösung. Die Lösung wurde über einen 0,2µm-Filter filtriert. Man erhielt keinen Filtrations-Rückstand. Gemäß Beispiel 3 wurde von der Lösung ein ca. 240 nm dicker Film hergestellt. Der Oberflächenwiderstand der aufgetragenen Schicht betrug nach IEC-Norm-93 (VDE 0303 Teil 30) bzw. ASTM D 257 6,7 MOhm/Quadrat.

Beispiel 6 (Herstellung einer Lösung des erfindungsgemäßen Polythiophens in Wasser)

10 g des Polythiophen-Pulvers aus Beispiel 4 wurden 30 Minuten in 90 ml Wasser gerührt. Man erhielt eine tiefblaue klare Lösung. Die Lösung wurde über einen 0,2µm-Filter filtriert. Man erhielt keinen Rückstand. Gemäß Beispiel 3 beschrieben, wurde von der Lösung ein ca. 240 nm dicker Film hergestellt. Der Oberflächenwiderstand der aufgetragenen Schicht betrug nach IEC-Norm-93 (VDE 0303 Teil 30) bzw. ASTM D 257 5,2 MOhm/Quadrat.

Vergleichsbeispiel 1 (Versuch Herstellung eines Polythiophens in Lösemittel ohne Verwendung eines Phasentransferkatalysators)

In einen Reaktor werden 133 ml Ethanol, 14,77 g (0,0256 mol) Eisen(III)toluolsulfonat, 1399,76 g der Polystyrolsulfonsäure-Lösung aus Beispiel 1, 74,66 g (0,2765 mol) Kaliumperoxodisulfat und 27,97 g (0,1967 mol) 3,4-Ethylendioxythiophen zusammengegeben und 1 Minute mit einem handelsüblichen Dispergieraggregat (Ultraturrax der Fa. IKA) homogenisiert. Es entstand eine feinteilige Suspension. Anschließend wurde die Suspension 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktorinhalt verfärbte sich während der Reaktionszeit nicht. Nach einer Woche Reaktionszeit war der Inhalt leicht grünlich. Durch gaschromatographische Untersuchung wurde der Reaktionsumsatz mit 2,5 % bestimmt.

Vergleichsbeispiel 1 zeigt, dass ohne Zusatz von Phasentransferkatalysatoren keine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird und damit keine Polythiophen erhalten wird.

Vergleichsbeispiel 2 (Nachstellung von Beispiel 2 in Wasser)

In einen Reaktor werden 724 g Wasser, 14,77 g (0,0256 mol) Eisen(III)toluolsulfonat, 808,75 einer Polystyrolsulfonsäure-Lösung in Wasser (Mw ca. 70.000 g/mol, 18 Gew. in Wasser) aus Beispiel 1, 3,7 g (0,014 mol) 18-Krone-6, 74,66 g (0,2765 mol) Kaliumperoxodisulfat und 27,97 g (0,1967 mol) 3,4-Ethylendioxythiophen zusammengegeben und 1 Minute mit einem

handelsüblichen Dispergieraggregat (Ultraturrax der Fa. IKA) homogenisiert. Es entstand eine milchige Dispersion, die sich nach wenigen Minuten blau färbte. Anschließend wurde die Dispersion 24 h bei Raumtemperatur gerührt und homogenisiert. Es entstand eine hochviskose, grobe Gelbrocken enthaltende Suspension. Die Gelbrocken waren in Ethanol nicht löslich.

Das Vergleichsbeispiel zeigt, dass die gleiche Reaktion in Wasser zu einem Polythiophen führt, das sich von den erfindungsgemäßen Polythiophen in ihrer Löslichkeit deutlich unterscheiden.

Vergleichsbeispiel 3 (Herstellung eines Polythiophens der gleichen Zusammensetzung wie Beispiel 2 nach EP 440957 in Wasser, aber mit geringerem Feststoffgehalt)

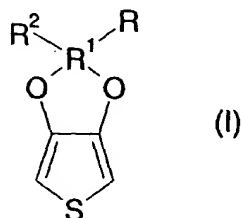
In einen Reaktor werden 1.588,13 g Wasser, 15,08 g einer 1 prozentigen wässrigen Eisen(III)sulfat-Lösung, 359,79 g einer Polystyrolsulfonsäure-Lösung in Wasser (Mw ca. 70.000 g/mol, 5,5 Gew. in Wasser, und 8,02 g (0,056 mol) 3,4-Ethylendioxythiophen bei Raumtemperatur vorgelegt und 15 Minuten mit einem handelsüblichen Dispergieraggregat (Ultraturrax der Fa. IKA) homogenisiert. Es entstand eine milchige Dispersion. Man gab 19,24 g (0,081 mol) Natriumperoxodisulfat hinzu. Nach ca. 10 Minuten färbte sich die Lösung blau. Anschließend wurde die Dispersion 24 h bei Raumtemperatur gerührt und homogenisiert. Es entstand eine dunkelblaue leicht viskose Lösung. Zu dieser Lösung wurden 106,65 g Kationenaustauscher (Lewatit S 100, Handelsprodukt der Fa. Bayer AG, Leverkusen) und 160,6 g Anionenaustauscher (Lewatit MP 62, Handelsprodukt der Fa. Bayer AG; Leverkusen) hinzugegeben und 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde der Ionenaustauscher über ein 8µm-Filter abfiltriert. Wie in Beispiel 3 beschrieben, wurde von der Lösung ein ca. 240 nm dicker Film hergestellt. Der Oberflächenwiderstand der aufgetragenen Schicht betrug nach IEC-Norm-93 (VDE 0303 Teil 30) bzw. ASTM D 257 2,5 MOhm/Quadrat.

10 ml der Lösung wurden getrocknet und pulverisiert. Das erhaltene Pulver war weder in Wasser noch in Ethanol löslich.

Das Vergleichsbeispiel zeigt, dass sich gemäß dem Stand der Technik wässrige Polythiophen-Lösungen herstellen lassen, die sich jedoch von den erfindungsgemäßen Polythiophenen in ihrer Löslichkeit unterscheiden.

Patentansprüche

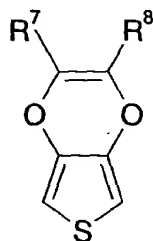
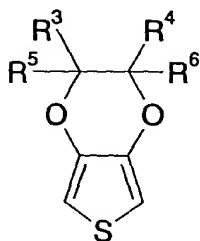
- 1) Verfahren zur Herstellung von Polythiophenen, dadurch gekennzeichnet, dass man
- a) ein oder mehrere Thiophene der allgemeinen Formel (I)



in der R^1 für einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und R und R^2 gleich oder verschieden für Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, OH , $O-CH_2-CH_2-SO_3H$ oder $O-Alkyl$ mit 1-18 C-Atomen stehen,

- b) mindestens eine eine oder mehrerer Sulfonsäuregruppen enthaltende Verbindung
- c) mindestens ein Oxidationsmittel
- d) mindestens einen Phasen-Transferkatalysator
- e) ggf. einen oder mehrere Katalysatoren
- in mindestens einem wasserfreien oder wasserarmen Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 0 und 150°C umgesetzt und anschließend aufarbeitet.

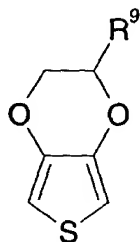
- 2) Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Thiophen gemäß Formel (I) um Thiophene der allgemeinen Formel (II)



oder

handelt, wobei R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 Wasserstoffatome, Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxymethylgruppe und ggf. mit Sulfonsäuregruppen substituierte Alkoxymethylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten.

- 3) Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Thiophen gemäß Formel (I) um ein Thiophen der Formel (III) handelt.



III

wobei R⁹ einen Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet.

- 4) Verfahren gemäß Anspruch 1, 2 und 3 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der eine oder mehrerer Sulfonsäuregruppen enthaltende Verbindung mindestens eine Verbindung ausgewählt aus Polystyrolsulfonsäuren oder Alkylbenzolsulfonsäuren mit einer 1-20 C-Atome enthaltenden Alkylgruppe handelt.
- 5) Verfahren gemäß Anspruch 1-4 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Oxidationsmittel um mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe Ammonium-, Natrium oder Kaliumperoxodisulfat handelt.
- 6) Verfahren gemäß Anspruch 1-5 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Phasentransferkatalysator um oder mindestens eine Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe der Kronenether oder quartären Ammoniumsalze handelt, wobei die Ammoniumsalze mindestens einen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen tragen.
- 7) Verfahren gemäß Anspruch 1-6 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Lösungsmitteln um niedere Alkohole mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, und Pentanol handelt.
- 8) Polythiophene in Form von Feststoffen, Dispersionen oder -Lösungen, herstellbar gemäß Anspruch 1-7.
- 9) Verwendung der Polythiophene gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von leitfähigen und antistatischen Beschichtungen.

Polythiophene

Zusammenfassung

In wasserfreien oder wasserarmen Lösungsmitteln lösliche bzw. dispergierbare Polythiophene lassen sich herstellen, wenn man diese in wasserfreien oder wasserarmen Lösungsmitteln herstellt und während der Reaktion Phasentransferkatalysatoren zusetzt.